

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類 C08L 73/00, C08J 3/03, D01F 6/28	A1	(11) 国際公開番号 WO00/09611 (43) 国際公開日 2000年2月24日(24.02.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04235 (22) 国際出願日 1999年8月5日(05.08.99) (30) 優先権データ 特願平10/236595 1998年8月10日(10.08.98) JP 特願平11/72091 1999年3月17日(17.03.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530-8205 大阪府大阪市北区豊島区一丁目2番6号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (73) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 加藤仁一郎(KATO, Jinichiro)[JP/JP] 〒882-0036 宮崎県延岡市桜園町34 東旭アパート333 Miyazaki, (JP) 森田 徹(MORITA, Toru)[JP/JP] 〒882-0051 宮崎県延岡市富美山町338-83 Miyazaki, (JP) 藤枝 浩(FUJIEDA, Kiyoshi)[JP/JP] 〒882-0024 宮崎県延岡市牧町4707-2 Miyazaki, (JP)		(74) 代理人 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP) (81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: POLYKETONE SOLUTION (54) 発明の名称 ポリケトン溶液 (57) Abstract A solution in a solvent of a polyketone which is a copolymer of carbon monoxide with an olefin, wherein at least 90 wt.% of the copolymer is accounted for by carbon monoxide units and olefin units and the solvent is an aqueous solution of at least one member selected from the group consisting of a zinc salt, calcium salt, thiocyanate, and iron salt.		

특 2001-0099613

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷

C08L 73/00

C08J 3/03

D01F 6/28

(11) 공개번호 특2001-0099613

(43) 공개일자 2001년11월09일

(21) 출원번호 10-2001-7001670
(22) 출원일자 2001년02월07일
 변역문제출일자 2001년02월07일
(86) 국제출원번호 PCT/JP1999/04235 (87) 국제공개번호 WO 2000/09611
(86) 국제출원출원일자 1999년08월05일 (87) 국제공개일자 2000년02월24일
(81) 지정국 국내특허 : 일본 대한민국 미국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스
 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 마
 일란드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴

(30) 우선권주장 98-236595 1998년08월10일 일본(JP)
 99-72091 1999년03월17일 일본(JP)
(71) 출원인 아사히 가세이 가부시키가이샤 야마모토 카즈모토
 일본 오오사카후 오오사카시 기타구 도오지마하마 1초메 2방 6고
(72) 발명자 카토진이찌로
 일본미야자끼정 노베오까시사쿠라조노마찌34히가시야사히야마찌333
 모리따토루
 일본미야자끼정 노베오까시토미야마초338-83
 후지에다키요시
 일본미야자끼정 노베오까시마찌초4707-2
(74) 대리인 박해선, 조영원, 특허법인코리아나

심사청구 : 있음

(54) 발명명의

요약

본 발명은 일산화탄소 및 올레핀의 공중합체의 90 중량% 이상이 일산화탄소 단위 및 올레핀 단위를 포함하며, 용매가 아연 염, 칼슘 염, 티오시아네이트, 및 철 염으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 구성원의 수용액인, 일산화탄소와 올레핀의 공중합체인 폴리케톤의 용매 중 용액을 제공한다.

발명서

기술분야

본 발명은 폴리케톤 용액, 폴리케톤 용액의 사용에 의해 얻어지는 섬유, 및 섬유의 제조 방법에 관한 것이다. 더 구체적으로는, 본 발명은 저독성을 가지며, 불연성, 방사 안정성, 및 용매 회수성이 탁월하고, 값이 싼 폴리케톤 용액, 상기 용액을 사용한 습식 방사 방법, 및 상기 방법에 의해 얻어지는 섬유에 관한 것이다.

배경기술

최근, 촉매로 팔라듐, 니켈 등의 전이 금속 착체를 사용하여 일산화탄소와 올레핀, 예를 들어 에틸렌 또는 프로필렌을 중합시킴으로써 일산화탄소, 및 에틸렌 또는 프로필렌과 같은 올레핀이 실질적으로 교대하는 공중합체를 포함하는 폴리케톤을 얻을 수 있게 되었다(공업 재료, 12월호, 제5페이지, 1997). 다수의 연구자들은 공업 재료용 섬유로서의 폴리케톤의 용도를 연구하였으며, 폴리케톤의 고강도, 고탄성 계수, 고온 치수 안정성, 정확성 및 내크리프성을 이용함으로써 폴리케톤이 타이어 코드, 벨트 등을 위한 보강 섬유와 같은 복합재용 섬유 및 콘크리트용 보강 섬유로 이용될 것으로 기대하였다.

폴리케톤은 용융시 가열에 의해 용이하게 가교결합되므로, 폴리케톤으로부터 섬유를 제조하는 데에는 습식 방사법을 이용하는 것이 바람직하다. 특히, 실질적으로 단지 일산화탄소 및 에틸렌으로부터 얻어지며 우수한 기계적 특성을 나타낼 수 있는 폴리케톤(폴리(1-옥소트리메틸렌)); 이하, ECO로 약칭함)은 가열에 의해 용이하게 가교결합되며, 용융-스핀이 매우 어려워, 그의 섬유는 실질적으로 단지 습식 방사에 의해 서만 얻을 수 있다.

폴리케톤의 습식 방사에 사용되는 용매로, 헥사플루오로이소프로판올, 페놀계 용매, 예를 들어 *m*-크레졸, 레소르시놀/물 등, 및 유기 용매, 예를 들어 레소르시놀/카르보네이트 등이 알려져 있다. 그러나, 이들 용매 모두는 습식 방사를 공업적으로 수행하는 데 사용될 경우 심각한 문제점을 수반한다.

예를 들어 JP-A-2-112413 및 일본 특허 출원 공표 제4-505344호에는 지방족 폴리케톤의 습식 방사 방법 및 용매로서 헥사플루오로이소프로판올, *m*-크레졸 및 그의 혼합물 중 어느 하나를 사용하는 것이 개시되어 있다. 특히 일본 특허 출원 공표 제4-505344호에는, 상기 용매를 포함하여 용매의 특성에 대하여, 쌍극자 모멘트가 3×10^{-30} 내지 9×10^{-30} 쿨롱·미터이고, 힐더브란트 (Hilderbrand) 용해도 파라미터가 16 내지 27 MPa^{1/2}인 용매가 폴리케톤의 용매로 사용될 수 있음이 개시되어 있다. 그러나, 헥사플루오로프로판올은 하기 이유로 공업적으로 사용될 수 없다: 헥사플루오로프로판올은 매우 고가이어서, 그의 회수에 있어서 소량의 손실이라도 일어날 것이라 생각될 경우 공업적으로 그를 사용하는 것은 완전히 손해 보는 것이며; 헥사플루오로프로판올은 고독성 및 저비등점을 가져 완전히 폐쇄된 방사 설비를 사용해야 한다. 반면, *m*-크레졸은 지방족 폴리케톤의 용매로 사용될 수 있지만, *m*-크레졸은 그의 저용해력 때문에 헥사플루오로-이소프로판올과 배합되어 사용되어야 하며, 고독성 및 강한 폐놀 냄새를 가져 완전히 폐쇄된 방사 설비를 사용해야 한다. 또한, 상기 용매 중 어느 하나를 사용하여 얻어지는 섬유는 만족스럽지 못한 기계적 특성을 가지며, 임의의 상기 용매를 포함하는 용액으로부터 섬유를 제조하는 것은 용액으로부터의 탈용매화 속도가 너무 느리기 때문에 몇몇 경우 빠른 방사 속도에서는 어려워지게 된다.

JP-A-4-228613, 일본 특허 출원 공표 제7-508317 및 일본 특허 출원 공표 제8-507328에는 하나 이상의 방향족 알킬을 포함하는 용매의 사용이 개시되어 있으며, 용매의 구체예로 레소르시놀/물, 페놀/아세톤, 히드로퀴논/프로필렌 카르보네이트, 및 레소르시놀/프로필렌 카르보네이트가 언급되어 있다. 그러나, 상기 방향족 알킬은 고독성 및 강한 폐놀 냄새를 가져, 완전히 폐쇄된 방사 설비를 사용해야 한다. 또한, 보조 용매로 가연성 유기 용매를 상기 방향족 알킬과 배합하여 사용할 경우, 내폭발성 설비가 필요하다. 또한, 상기 용매 중 ECO의 용해도가 항상 충분한 것은 아니기 때문에, 생성되는 도프에서의 중합체 농도가 증가할 수 없어 고강도의 획득이 어렵다. 레소르시놀/물의 경우, 물을 사용한 용액이 수행될 경우 탈용매화 속도가 너무 느리며, 따라서 매탄올이 용액 조로 사용되어야 하며, 고가의 복잡한 방사 설비 및 용매 회수 설비를 사용해야 한다.

본 발명이 해결하는 문제점은, 상기 폴리케톤을 위한 잘 알려진 용매의 사용에 의해 얻어지는 것이 아닌 폴리케톤 용액, 즉, 저독성이며, 불연성, 방사 안정성 및 용매 회수성이 우수하고, 저가이며, 공업적으로 습식 방사시킬 수 있는 폴리케톤 용액; 상기 폴리케톤 용액을 습식 방사시킴으로써 폴리케톤 섬유를 제조하는 방법; 및 폴리케톤 섬유를 제공하는 것이다.

발명의 개시

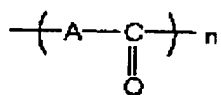
본 발명자들은, 상기 문제를 해결하기 위하여 여러 용매 중 폴리케톤의 용해도에 대하여 예의연구를 거듭한 결과, 폴리케톤이 비록 소수성이지만, 종류가 엄격하게 제한된 하나 이상의 특정 염을 포함하는 수용액에 폴리케톤이 용해될 수 있다는 것을 알아내고, 추가의 연구 결과, 본 발명을 완성하였다.

즉, 본 발명은, 일산화탄소 및 하나 이상의 올레핀의 공중합체로서 폴리케톤의 용액 (여기서, 상기 공중합체의 90 중량% 이상이 일산화탄소 단위 및 올레핀 단위를 포함하며, 용매는 마연 염, 칼슘염, 티오시아나이트 및 철 염으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 구성원의 수용액임); 폴리케톤 용액을 사용한 폴리케톤 섬유의 제조 방법; 및 폴리케톤 섬유에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 최량의 형태

본 발명에 사용되는 폴리케톤은, 90 중량% 이상이 일산화탄소 단위 및 올레핀 단위를 포함하는 공중합체이다. 본원 명세서에서, 일산화탄소 단위는 일산화탄소의 반응에 의해 형성되는 카르보닐기를 나타내며, 올레핀 단위는 올레핀의 반응에 의해 형성되는 알킬렌기를 나타낸다. 따라서, 본 발명에 사용되는 폴리케톤은 90 중량% 이상이 카르보닐기 및 알킬렌기를 포함하는 중합체이다. 알킬렌기의 수소 원자는 히드록실기, 카르복실기, 에스테르기, 에테르기, 할로겐 원자 등에 의해 대체될 수 있다. 폴리케톤은 10 중량% 미만의 비율이지만, 케톤 이외의 단위를 포함할 수 있다. 일산화탄소 단위 및 올레핀 단위가 랜덤하게, 또는 교대로 배열될 수 있다 해도, 일산화탄소 및 올레핀이 교대로 공중합되어 얻어지는 하기 화학식 1의 폴리케톤이 특히 바람직하며, 이는, 상기 폴리케톤이 섬유로서 강도, 탄성 계수, 점착성, 치수 안정성, 내크리프성 및 내광성에 있어서 우수하기 때문이다:

화학식 1



(상기 식 중, A는 알킬렌기임).

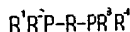
즉, 바람직한 화학식 1의 폴리케톤은 일산화탄소로부터 유래되는 카르보닐기 및 올레핀으로부터 유래되는 알킬렌기가 교대로 배열되어 있는 중합체이다. 상기 중합체에 있어서, 하기 폴리케톤이 내열성 및 내광성의 개선에 바람직하다 해도, 카르보닐기 또는 알킬렌기가 서로 연결된 부분이 존재할 수 있다: 95 중량% 이상이 일산화탄소 및 올레핀의 완전한 교대 공중합체, 즉 알킬렌기와 카르보닐기가 함께 결합되어 카르보닐기가 알킬렌기 다음에 존재할 수 있고, 다른 알킬렌기는 카르보닐기 다음에 존재할 수 있는 공중합체인 폴리케톤. 물론, 중합체 중 일산화탄소와 올레핀의 완전한 교대 공중합체로 구성된 부분의 함량은 가능한 한 큰 것이 바람직하며, 바람직하게는 97 중량% 이상, 가장 바람직하게는 100 중량%이다.

본 발명에 사용되는 폴리케톤은 일산화탄소와 올레핀의 공중합체, 또는 일산화탄소와 2중 이상의 올레핀의 공중합체일 수 있다. 사용 올레핀의 구체예로는 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 펜텐, 헥센, 헵텐, 옥텐, 노넨, 데센, 도데센, 스티렌, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트, 우데센산, 우데세놀, 6-클로로헥센, N-비닐피롤리돈 등이 있다. 하나 이상의 상기 올레핀을 사용하여 얻어지는 폴리케톤으로서, 실질적으로 단지 일산화탄소 및 에틸렌이 교대로 공중합하여 형성된 단위로 구성된 폴리케톤이 가장 바람직한다. 이는 상기 폴리케톤이 고강도, 고탄성계수 및 우수한 고온 치수 안정성을 가지기 때문이다. 본 발명에서 사용되는 용매에서의 특히 큰 용해도 때문에 하기의 폴리케톤이 바람직하다: 일산화탄소 및 에틸렌의 교대 공중합에 의해 형성되는 단위, 및 일산화탄소 및 프로필렌의 교대 공중합에 의해 형성되는 단위의 혼합물을 포함하는 폴리케톤 (상기 폴리케톤은 폴리케톤을 구성하는 올레핀 단위의 총 양을 기준으로 프로필렌 단위를 0.1 내지 10 몰%, 바람직하게는 4 내지 8 몰%의 비율로 포함할).

폴리케톤은, 산화방지제, 열화방지제, 무광가공제, 난연제, 자외선 흡수제, 형광 증백제, 금속 비누 등과 같은 첨가제를 목적에 따라 포함할 수 있다.

본 발명에 사용되는 폴리케톤의 제조 방법으로서 잘 알려진 방법을 그대로 사용하거나 변경한 후 사용할 수 있다. 본 발명에 사용되는 폴리케톤은, 예를 들어 팔라듐, 니켈 또는 코발트와 같은 VIII족 전이 금속의 하나 이상의 화합물, 하기 화학식 2로 대표되는 인 함유 비덴테이트 리간드, 및 pKa가 4 이하인 산의 음이온을 포함하는 촉매의 존재 하에, 일산화탄소를 에틸렌, 프로필렌 등으로부터 선택된 하나 이상의 올레핀과 공중합시킴으로써 합성할 수 있다:

화학식 2



(상기 식 중, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 동일하거나 다를 수 있으며, 탄소수 1 내지 30의 유기기이고; R은 탄소수 2 내지 5의 유기기임).

VIII족 전이 금속은 팔라듐, 니켈, 코발트, 철, 로듐, 루테튬, 오스뮴, 이리듐, 백금 등을 포함한다. 중합 활성 관점에서, 팔라듐, 니켈 및 코발트가 바람직하며, 팔라듐이 특히 바람직하다. 촉매로서, 전이 금속은 카르복실레이트, 특히 아세테이트 형태로 사용되는 것이 바람직하다.

화학식 2의 인 함유 비덴테이트 리간드에 있어서, 각각의 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 바람직하게는 비치환 페닐기이거나, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 하나 이상은 바람직하게는 페닐기에 결합된 인 원자에 대하여 오르토 위치에 하나 이상의 알콕시기가 도입된 페닐기이다. 2개의 인 원자를 연결하는 R은 바람직하게는 트리메틸렌기이다. pKa가 4 이하인 산은 트리플루오로아세트산, 디플루오로아세트산, 트리클로로아세트산, p-톨루엔술폰산 등을 포함한다.

본 발명에 사용되는 폴리케톤의 제조 방법의 구체예를 이하에 기술한다.

중합은, 팔라듐, 니켈 또는 코발트와 같은 VIII족 전이 금속의 하나 이상의 화합물, 화학식 2의 인 함유 비덴테이트 리간드 및 pKa가 4 이하인 산의 음이온을 포함하는 촉매를 에탄올 또는 에탄올과 같은 저급 알콜에 첨가하여 용액을 얻고, 일산화탄소 및 하나 이상의 올레핀을 상기 용액에 도입함으로써 수행한다. 올레핀(들)에 대한 일산화탄소의 몰비는 바람직하게는 5:1 내지 1:20이다. 촉매로 사용하는 VIII족 전이 금속 화합물에 있어서, 금속 원소의 양은, 촉매 활성의 관점에서 중합에 사용되는 올레핀(들) 1몰 당 바람직하게는 10^{-4} 내지 0.1 몰이다. 본 발명의 목적을 성취하기 위하여, 종전되는 VIII족 전이 금속 화합물(들)의 양을 조정하여, 팔라듐, 니켈 및 코발트가 생성되는 폴리케톤 중에 단지 총 100 ppm 이하의 총 양으로 포함될 수 있도록 하는 것이 특히 바람직하다. 화학식 2의 인 함유 비덴테이트 리간드는, 중합 활성의 관점에서, VIII족 전이 금속 화합물(들) 1몰 당 바람직하게는 0.1 내지 20 몰, 더 바람직하게는 1 내지 3몰의 양으로 사용한다. pKa가 4 이하인 산의 양은 VIII족 전이 금속 화합물(들)의 원자 1 그램 당 바람직하게는 0.01 내지 150 당량, 특히 1 내지 50 당량이다. 중합은 바람직하게는 50 내지 150°C에서, 4 내지 10 MPa의 압력에서, 일반적으로 10분 내지 20일 동안 수행된다. 중합 동안 촉매 활성을 유지하고, 생성되는 폴리케톤의 내열성을 개선시키기 위하여, 1,4-벤조퀴논, 1,4-나프토퀴논 등과 같은 퀴논을 촉매 금속 원소(들) 1몰 당 0.1 내지 100몰의 양으로 첨가할 수 있다.

이와 같이 얻어지는 폴리케톤 합유 조성물을 여과시키고, 잔류물을 세척하여 촉매, 퀴논 등을 제거하고, 이어서 건조 및 단리한다.

상기 촉매를 중합체, 무기 분말 등에 지지시킴으로써 소위 기체상 중합에 의해 폴리케톤을 제조할 수도 있다. 상기 방법이 오히려 바람직한 방법인데, 이는 상기 방법을 채용할 경우 촉매가 폴리케톤에 거의 남아있지 않기 때문이다.

이와 같이 얻어진 폴리케톤에 대하여 원소 분석 등을 수행하여 폴리케톤에 함유된 팔라듐, 니켈 및 코발트 원소의 양을 측정한다. 원소의 총 양이 100 ppm 이하일 경우, 폴리케톤에 대하여 이하에 기술되는 방사 단계를 그대로 적용할 수 있다. 그러나, 상기 총 양이 100 ppm 이상일 경우, 폴리케톤에 함유된 팔라듐, 니켈 및 코발트의 총 양을 감소시키기 위한 과정을 수행할 것이 권고된다. 상기 금속의 총 양을 감소시키는 방법은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 팔라듐, 니켈 및 코발트의 총 양을 100 ppm 이하로 감소시키기 위하여 수득된 폴리케톤을 1 내지 20회 반복적으로 세척하는 방법, 및 폴리케톤을 용매에 분산시키고 일산화탄소 또는 인 함유 리간드를 상기 분산물에 도입하여 금속-카르보닐 착체 또는 금속-인 착체를 형성하는 기타 방법을 그 예로 들 수 있다. 상기 방법에 사용되는 용매의 예로는 알콜, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 프로판올 등; 에테르, 예를 들어 디옥산, 테트라하드로푸란, 디에틸 에테르 등; 케톤, 예를 들어 아세톤, 메틸 에틸 케톤 등; 및 탄화수소, 예를 들어 펜탄, 헥산, 석유 에테르 등을 들 수 있다. 세척 온도는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어 0 내지 80°C이다. 세척 시간도 역시 특별히 제한되는 것은 아니지만, 1회의 세척 수행에 필요한 시간은 예를 들어 10초 내지 1시간이다. 이와 같이 세척 과정을 수행한 후, 팔라듐, 니켈 및 코발트의 양을 다시 측정한다. 상기 금속의 총 양이 100 ppm 이

하일 경우, 폴리케톤을 방사 단계에 적용할 수 있다.

본 발명의 폴리케톤 용액은 일산화탄소 및 하나 이상의 올레핀의 공중합체로서의 폴리케톤의 용액으로서, 이 때, 상기 공중합체의 90 중량% 이상이 일산화탄소 단위 및 올레핀 단위를 포함하며, 용매는 아연 염, 칼슘 염, 티오시아네이트 및 철 염으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 구성원의 수용액이다. 여기서, 상기 용액은 폴리케톤이 용해된 염(들) 함유 수용액이며, 용매는 폴리케톤을 용해시키기 위한 것으로서 염(들)이 용해된 수용액이다. 상기 용액 각각의 Hildebrand 용해도 파라미터는 47 MPa^{1/2} 이상이 다. 아연 염, 칼슘 염, 티오시아네이트 및 철 염으로는, 물에서의 용해도가 30 중량% 이상, 바람직하게는 50 중량% 이상인 것이 바람직하다. 아연 염의 구체예로는, 염화아연, 브롬화아연, 요오드화아연, 질산아연, 황산아연, 아세트산아연 등이 있다. 칼슘염의 구체예로는 브롬화칼슘, 요오드화칼슘, 염화칼슘 등이 있다. 티오시아네이트의 구체예로는 아연 티오시아네이트, 알루미늄 티오시아네이트, 암모늄 티오시아네이트, 칼슘 티오시아네이트, 칼륨 티오시아네이트, 마그네슘 티오시아네이트, 나트륨 티오시아네이트, 바륨 티오시아네이트 등이 있다. 철 염의 구체예로는 브롬화철, 요오드화철, 염화철 등이 있다. 상 용액의 안정성 관점에서 바람직하다. 염화아연이 특히 바람직하다.

다수의 염을, 예를 들어 용해도를 개선시키고, 재료비를 감소시키고, 폴리케톤 용액의 안정성을 개선시킬 목적으로 본 발명의 폴리케톤 용액에 혼합시킬 수 있다. 상기 혼합이 오히려 바람직한 방법인데, 이는, 상기 혼합이 용해도를 개선시키기 때문이다. 폴리케톤 용액은, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한 다른 무기 물질 및 유기 물질을 포함할 수 있다. 폴리케톤 용액은 예를 들어 폴리케톤 및/또는 유기 물질 이외의 중합체를 포함할 수 있다. 다른 무기 물질 및 유기 물질의 함량은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 대개 70 중량% 이하이다.

용액에 사용되는 물은 공업적으로 사용될 수 있는 것이지만 하다면 특별히 제한되지는 않는다. 물로, 식수, 강물, 미온 교환수 등이 사용될 수 있다. 또한, 물은 유기 용매가 폴리케톤을 용해시키는 능력을 저하시키지 않는다면, 메탄올, 에탄올, 에틸렌 글리콜, 아세톤, 디메틸 술폰, N-메틸피롤리돈 등과 같은 유기 용매를 대개 50 중량% 이하의 비율로 포함할 수 있다.

본 발명의 폴리케톤 용액에 사용되는 용매 중, 아연 염, 칼슘 염, 티오시아네이트 및 철 염으로 구성된 군으로부터 선택되는 염(들)의 농도는 충분한 용해성을 얻기 위하여 5 내지 85 중량%, 바람직하게는 30 내지 85 중량%, 더 바람직하게는 45 내지 75 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 67 내지 75 중량%이다. 본원에 나타낸 염(들)의 농도는 하기 식에 의해 정의되는 값이다. 식 중, 용매의 중량은 폴리케톤을 포함하지 않는 염(들) 함유 수용액의 중량을 나타낸다.

염(들)의 농도 (중량%) = (염(들)의 중량 / 용매의 중량) × 100

본 발명에 사용하는 용매로, 하나 이상의 아연 할라이드의 수용액이 그의 높은 용해성 때문에 폴리케톤을 위한 가장 우수한 용매이다. 그러나, 염(들)로 단지 하나 이상의 아연 할라이드만을 포함하는 수용액이 폴리케톤의 용매로 사용될 경우, 생성되는 중합체 용액의 점도가 너무 커지는 경향이 있다. 따라서, 중합체 농도가 증가되는 경우, 소포화가 곤란해지거나 비용이 많이 들게 되며, 몇몇 경우 고 점도 용액의 제조를 위한 특수 압출기 및 용해 장치가 필요하다. 또한, 수성 응결 조의 통과에 의해 중합체 용액이 응결되는 경우, 물을 포함하는 응결 생성물은 강도가 작아 말단이 파단되는 경향이 있다. 또한, 폴리케톤을 하나 이상의 아연 할라이드의 수용액에 용해시키는 경우, 생성되는 용액은 황색을 띠며 그의 착색 정도는 시간이 지남에 따라 점점 더 커지게 된다. 이러한 폴리케톤 용액의 착색화는 섬유의 착색화 이 어져 생성 섬유의 품질 수준 감소를 야기한다.

이러한 문제는 하나 이상의 아연 할라이드의 수용액에 특정 수용성 염을 첨가함으로써 해결할 수 있다. 즉, 하나 이상의 아연 할라이드, 및 50 °C에서 1 중량% 이상의 비율로 물에 용해될 수 있는 상기 아연 할라이드(들) 이외의 하나 이상의 금속 염을 포함하는 수용액을 용매로 사용한다.

여기서, 50 °C에서 1 중량% 이상의 비율로 물에 용해될 수 있는 아연 할라이드(들) 이외의 금속 염은, 50 °C에서 1 중량% 이상의 비율로 물에 용해될 수 있는 아연 할라이드(들) 이외의 것이지만 하다면 특별히 제한되지는 않는다. 상기 염은, 전형적인 금속 원소 또는 전이 금속 원소의 무기염 (예를 들어 할라이드, 술페이트, 포스페이트 및 니트레이트) 또는 유기염 (예를 들어 아세테이트, 포르메이트 및 술포네이트) 중 어느 하나일 수 있다. 아연 할라이드(들) 이외의 금속 할라이드가 바람직하는데, 이는, 상기 금속 할라이드의 음이온 원소가 아연 할라이드(들)의 음이온 원소와 동일할 경우 그의 회수가 용이하다는 점에서 상기 금속 할라이드가 유리하기 때문이다. 금속의 종류에 대해서는, 알칼리 금속 할라이드 및 알칼리 토금속 할라이드가 바람직하는데, 이는 상기 할라이드 중 어느 하나를 사용하여 얻어지는 중합체 용액이 현저하게 감소된 점도를 가지기 때문이다. 상기의 경우, 기타 금속 염(들)의 회수를 촉진하기 위하여, 아연 할라이드에 사용된 것과 동일한 할로겐을 기타 금속 염(들)의 음이온으로 사용하는 것이 바람직하며, 클로라이드가 특히 바람직하다. 기타 금속 염의 바람직한 구체예로는 염화나트륨, 염화칼슘, 염화리튬, 염화바륨, 브롬화나트륨, 브롬화칼슘, 브롬화리튬, 브롬화바륨, 요오드화나트륨, 요오드화칼슘, 요오드화리튬, 요오드화바륨 등이 있다. 특히, 중합체 용액의 점도에서의 감소 정도, 방사 안정성, 생성 섬유의 저착색도, 회수의 용이성, 금속 염(들)의 안정성, 및 비용의 관점에서, 염화나트륨, 염화칼슘 및 염화바륨이 바람직하며, 염화나트륨 및 염화칼슘이 특히 바람직하다. '하나 이상의 금속 염'이라는 정의에 따라, 다수의 금속 염이 배합되어 사용될 수 있다.

용매 중 하나 이상의 아연 할라이드의 함량은, 우수한 용해성을 얻기 위하여, 바람직하게는 5 내지 75 중량%, 더 바람직하게는 20 내지 70 중량%, 가장 바람직하게는 45 내지 70 중량%이다. 이와는 달리, 중합체 용액의 점도 감소 및 그의 착색을 억제하기 위하여, 50 °C에서 1 중량% 이상의 비율로 물에 용해될 수 있는 아연 할라이드(들) 이외의 하나 이상의 금속 염에 대한 아연 할라이드(들)의 비는 바람직하게는 98/2 내지 20/80, 더 바람직하게는 90/10 내지 66/34이다. 하나 이상의 아연 할라이드, 및 50 °C에서 1 중량% 이상의 비율로 물에 용해될 수 있는 상기 아연 할라이드(들) 이외의 하나 이상의 금속 염은 용액 중에서 서로 반응할 수 있다. 예를 들어 염화아연 및 염화나트륨이 사용될 경우, 용해 조건에 따라 사염

하이엔 칩체가 형성된다. 이러한 상태가 발생할 수 있다.

본 발명의 폴리케톤 용액 중 중합체의 농도는 바람직하게는 0.005 내지 70 중량%이다. 0.005 중량% 미만의 중합체 농도는 너무 작아 용액이 응결시 섬유로 되기가 곤란하며 섬유의 제조 비용이 너무 커서 불리하다. 중합체 농도가 70 중량% 이상이면, 중합체가 용매에 더이상 용해되지 않는다. 중합체 농도는, 용해도, 방사의 용이성 및 섬유의 제조 비용 관점에서 0.5 내지 40 중량%인 것이 바람직하고, 1 내지 30 중량%인 것이 더욱 바람직하다. 본원 명세서에서 나타내어지는 중합체 농도는 하기 식으로 정의되는 값이다:

$$\text{중합체 농도 (중량\%)} = (\text{중합체의 중량} / (\text{중합체의 중량} + \text{용매의 중량})) \times 100$$

본 발명의 폴리케톤 용액은, 모두 한번에, 또는 여러 부분씩, 교반하면서 90 중량% 이상이 일산화탄소 및 폴레핀 단위를 포함하는 공중합체로서 폴리케톤을, 아연 염, 칼슘 염, 티오시아네이트 및 철 염으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 구성원을 포함하는 수용액에 첨가하고, 이어서 교반을 계속하여 실질적으로 완전하게 용해되도록 함으로써 제조할 수 있다. 폴리케톤의 형태는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 분말, 칩 등의 형태일 수 있으며, 분말의 용해 속도가 빠르고 분말은 중합 동안 가열에 의해 생성되는 가교결합 생성물을 단지 소량 포함하기 때문에 폴리케톤이 분말의 형태인 것이 바람직하다.

용해 온도는 특히 제한되는 것은 아니지만, 용해 속도 및 용매 안정성 관점에서 대개 5 내지 200 °C, 바람직하게는 30 내지 150 °C 범위이다. 금속의 종류 및 조합에 따라, 첨가되는 금속염 그 자신, 또는 2종 이상의 금속염과 다른 것과의 반응에 의해 생성되는 금속염 또는 착체를 몇몇 경우 용매를 냉각시키면서 결정화하여 침전시킨다. 상기와 같은 경우, 결정이 침전되지 않는 온도에서 용해 및 방사를 수행하는 것이 중요하다. 용해는 바람직하게는 감압 하에 수행하며 생성되는 폴리케톤 용액에 공기 버블이 없도록 할 수 있다. 진공도는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 압력은 바람직하게는 700 토르 이하, 더 바람직하게는 100 토르 이하, 가장 바람직하게는 50 토르 이하이다.

용해 방법으로, 교반 블레이드를 사용한 교반, 단일 또는 이중축 압출기를 사용한 교반, 초음파를 사용한 교반 등과 같은 잘 알려진 방법이 채용될 수 있다.

이렇게 얻어지는 폴리케톤 용액은, 필요할 경우 외부 물질, 겔화 생성물, 소량의 비용해 중합체, 촉매 잔류물 등을 제거하기 위하여 필터에 통과시킴으로써 균질한 용액을 얻는다.

본 발명의 폴리케톤 용액을 습식 방사에 의해 강도 및 탄성 계수 면에서 탁월한 섬유로 제조한다. 상세하게는, 본 발명의 폴리케톤 용액을 방사 노즐을 통하여 압출시켜 섬유 재료를 얻고, 섬유 재료로부터 염(들) 중 일부, 또는 염(들) 모두를 제거하고, 이어서 0 내지 300 °C의 온도 범위에서 섬유 재료를 연장시킴으로써 고성능 섬유를 제조할 수 있다.

섬유 재료로부터 상기 금속 염(들)을 제거하는 방법으로, 예를 들어 본 발명에 사용되는 용매보다 폴리케톤에 대하여 더 작은 용해성을 가지는 용매 내로 폴리케톤 용액을 압출하는 방법을 채용하는 것이 바람직하다. 이와 같이, 용매가 저용해성을 가지면, 본 발명에서 사용되는 용매보다 더 작은 농도를 가지는 금속 염 용액이 바람직하다. 특히, 물, 산성 수성 용액, 알칼리 수성 용액 등이 바람직하게 사용된다. 섬유 재료를 용결 용매에 통과시키는 경우, 한정된 속도로 잡아당기면서 통과시키는 것이 바람직하다. 이러한 경우, 상기 속도는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 대개 0.001 내지 3,000 m/분이다.

상기 금속 염(들)을 제거함으로써 얻어지는 섬유에 대해서는 물에 의해 대표되는 액체를 제거하기 위하여 건조 단계를 수행하는 것이 바람직하다. 건조시, 상기 금속 염(들)이 없는 물 함유 섬유는 권취 후 건조시킬 수 있거나, 권취 없이 건조시켜 그대로 연장 단계를 수행할 수 있다. 건조 단계는 바람직하게는 10 내지 300 °C의 분위기에서 수행하며, 일정한 길이의 건조, 및 임의의 1.1 내지 10배의 비의 연장 또는 기계적 연장 건조 단계에서 수행할 수 있다. 건조 단계를 행하는 섬유는 연장 단계를 수행하여 배향 없이 되게 한다. 연장비는 1.1배 이상, 바람직하게는 3배 이상, 더 바람직하게는 6배 이상이다. 연장은 연장의 용이성을 위하여 0 내지 300 °C, 바람직하게는 150 내지 300 °C의 온도에서 일단계, 또는 2단계 이상의 단계로 수행할 수 있다.

습식 방사 방법의 더욱 바람직한 예는 하기하는 바와 같다.

본 발명의 폴리케톤 용액은, 필요할 경우 외부 물질, 겔화 생성물, 소량의 비용해 중합체, 촉매 잔류물 등을 제거하기 위하여 필터에 통과시키고, 이렇게 처리한 용액을 방사 노즐을 통하여 압출하여 용결조에 통과시켜 폴리케톤을 섬유 재료로 만든다. 용결 조는 폴리케톤 용액으로부터 금속 염(들) 중 일부, 또는 금속 염(들) 모두를 제거하여 용결 조를 구성하는 용매에 폴리케톤이 용해되는 것을 불가능하게 하여 폴리케톤이 그의 섬유 형태를 유지하도록 하는 기능을 한다. 용결 조로 사용되는 용매로, 빠른 탈염 속도 때문에 50 중량% 이상의 물을 포함하는 용매가 바람직하다. 예를 들어, 하나 이상의 아연 할라이드, 및 50 °C에서 물에 1 중량% 이상의 비율로 용해될 수 있는 상기 아연 할라이드(들) 이외의 하나 이상의 금속 염을 포함하는 수용액을 폴리케톤의 용매로 사용할 경우, 용결 조로 사용되는 용매는 물, 50 중량% 미만의 하나 이상의 아연 할라이드 및/또는 50 °C에서 물에 1 중량% 이상의 비율로 용해될 수 있는 상기 아연 할라이드(들) 이외의 하나 이상의 금속 염을 포함하는 수용액이다. 물론, 상기 수용액은 유기 용매, 예를 들어 메탄올, 아세톤, 메틸 에틸 케톤 등, 염산, 브롬화수소산, 황산, 인산 등을 50 중량% 미만의 범위로 포함할 수 있다. 상기 용결 조로서의 용매는 필요할 경우 그의 혼합물로 사용할 수 있다. 용결 조로 사용되는 용매로, 섬유 재료로부터 폴리케톤의 용매에 사용되는 염(들)을 가능한한 많이 제거하기 위하여, 실질적으로 100%의 순도를 가지는 물, 또는 폴리케톤의 용매에 사용된 것과 동일한 염(들)을 1 내지 45 중량% 포함하는 수용액이 특히 바람직하다. 용결 조의 온도는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 20 °C 이상, 더 바람직하게는 40 °C 이상, 훨씬 더 바람직하게는 50 내지 95 °C이다. 용결조로 사용되는 용매의 양은 시간 당 방출되는 폴리케톤의 양의 바람직하게는 1배 이상, 더 바람직하게는 30배 이상이다.

필요할 경우, 고체화에 의해 얻어지는 섬유 재료를 물 또는 pH 4 이하의 수성 용액으로 1회 이상 세척할 수 있다. 이러한 세척은 용결조에 의해 제거될 수 없는 잔류 금속 염(들)을 용해시키는 바람직한 방법이 수 있다. 이러한 세척은 용결조에 의해 제거될 수 없는 잔류 금속 염(들)을 용해시키는 바람직한 방법이 수 있다.

다. 특히, 염화아연 수용액을 폴리케톤의 용매로 사용할 경우, 물에 염화아연을 용해시키고, 이어서 물로 희석시켜 물에 용해되기 어려운 아연 염을 생성시킨다. 상기 아연 염을 제거하기 위하여, 큰 부피의 물로 섬유 재료를 추가로 세척하거나, 바람직하게는 pH 4 이하의 수용액, 예를 들어 염산, 브롬화수소산, 황산, 인산 등의 수성 용액으로 섬유 재료를 세척하는 것이 매우 효과적이다. 수반용성 아연 염에 대한 상기 세척수의 용해성을 향상시키기 위하여, 세척수의 온도를 40°C 이상, 바람직하게는 50 내지 95°C로 조정한다.

상기 응결 및 세척에 있어서, 생성되는 섬유 재료 중 아연, 칼슘 및 철로 구성된 군으로부터 사용을 위하여 선택되는 하나 이상의 원소의 총 함량은 건조 섬유를 기준으로 바람직하게는 10,000 ppm 이하로 감소된다. 상기 감소는 최종적으로 얻어지는 섬유의 강도 및 탄성 계수를 개선하는 데에 중요한 조건이다. 그 이유는, 폴리케톤의 용매에 사용되는 금속 염(들)의 총 함량이 10,000 ppm 초과인 경우, 후속 연장 단계에서 고강도 및 고탄성 계수를 획득하기 위한 고 연장비의 연장이 어렵기 때문이다.

상기와 같이 염(들)을 제거한 섬유 재료는 다량의 물을 포함하며, 따라서 50°C 이상의 온도에서 건조시켜 물의 일부 또는 물 전체를 제거하는 것이 바람직하다. 건조 방법에 대해서는, 상기 섬유 재료를 연장시키면서 건조시키거나, 일정 길이에서 건조시키거나, 수축 건조시킬 수 있다. 건조시의 온도는 임의의 온도에서 설정될 수 있지만, 원하는 건조 정도에 따라 대개 50 내지 250°C, 바람직하게는 50 내지 150°C이다. 건조 장치로서, 터널 건조기, 롤 가열기, 네트 공전형 건조기 등과 같은 잘 알려진 장치를 사용할 수 있다. 이와 같이 건조시킨 섬유를 3배 이상, 바람직하게는 6배 이상의 비로 연장시켜 배향 연이 되게 한다. 연장은 연장의 용이성을 위하여 바람직하게는 50°C 이상, 더 바람직하게는 150 내지 300°C의 온도에서 일단계 또는 2 이상의 단계로 수행한다. 섬유와 연장 기계 사이의 마찰을 억제함으로써 연장을 원활하게 하고 정전기를 생성시키기 위하여 건조와 연장 사이의 임의의 단계에서 피니시제를 적용하는 것이 바람직하다. 피니시제로는, 잘 알려진 것을 사용할 수 있다.

상기 본 발명의 폴리케톤 섬유의 제조 방법은, 폴리케톤의 용매에 사용되는 염(들)의 회수 단계를 고려할 경우 매우 효과적이다. 이는, 심지어 응결 및 세척 단계를 통하여 회수되는 경우에도 물의 제거에 의해 거의 손실 없이 폴리케톤의 신선 용매에 폴리케톤의 용매에 사용되는 염(들)을 재사용할 수 있기 때문이다. 물론, 염(들) 중 일부가 손실되는 것은 재사용시에 필요한 양의 동일 염(들)을 첨가함으로써 보충할 수 있다. 즉, 하기가 가능하다: 섬유 재료로부터 제거되는 1 ppm 이상의 염(들)을 포함하는 응결조, 및 필요할 경우 사용되는 물 또는 pH 4 이하의 수성 용액의 일부 또는 전부를 농축시키고; 염(들)의 손실을 보충하기 위하여 폴리케톤의 용매에 사용한 것과 동일한 필요한 양의 염(들)을 농축 수용액에 첨가하고; 이와 같이 얻어진 수용액을 재순환시켜 폴리케톤의 신선 용매로 재사용한다. 농축에 있어서, 예를 들어 하기의 잘 알려진 방법이 특별한 제한 없이 채용될 수 있다: 가열에 의한 물의 증발 농축법, 한외여과 기술 또는 이온 교환 기술을 사용한 농축법, 및 중화 등에 의해 용매 중 염(들)을 불용성으로 만드는 방법, 이렇게 처리한 용액을 여과시키고, 이어서 잔류물을 원래의 염 구조체(들)로 회수시키는 방법.

이와 같이 얻은 본 발명의 폴리케톤 섬유는 일산화탄소 단위 및 올레핀 단위를 90 중량% 이상 포함하는 공중합체로 만들어진 폴리케톤 섬유이며, 상기 섬유 중 팔라듐, 니켈 및 코발트 원소의 총 함량은 바람직하게는 100 ppm 이하이다.

폴리케톤 중 상기 금속 원소의 총 함량이 100 ppm 초과일 경우, 폴리케톤을 하나 이상의 아연 팔라이드를 포함하는 수용액에 용해시킬 때, 몇몇 경우에 있어서 하기와 같은 문제점이 야기된다: 폴리케톤이 가열에 의해 가교결합되어 용액 점도가 현저하게 증가되어, 방사가 불가능해지거나, 심지어 방사가 가능한 경우에도, 용액 점도의 점진적인 증가 때문에 방사 시간에 따라 생성 섬유의 특성이 변화한다. 또한, 가열시 에, 생성 폴리케톤 섬유는 그의 강도, 신장률, 탄성 계수 및 분자량의 감소와, 착색과 같은 문제점을 수반하는 경향이 있다. 이러한 문제점을 예방하기 위하여, 금속 원소의 총 함량을 가능한 많이 감소시키는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 상기 총 함량은 바람직하게는 50 ppm 이하, 더 바람직하게는 20 ppm 이하, 훨씬 더 바람직하게는 10 ppm 이하이다.

또한, 본 발명의 폴리케톤 섬유는 90 중량% 이상이 일산화탄소 단위 및 올레핀 단위를 포함하는 일산화탄소 및 하나 이상의 올레핀의 공중합체를 포함하는 폴리케톤 섬유이며, 섬유 중 팔라듐, 니켈 및 코발트 원소의 총 함량은 100 ppm 이하이고, 아연, 칼슘 및 철로 구성된 군으로부터 사용을 위하여 선택된 하나 이상의 원소의 섬유 중 총 함량은 바람직하게는 10,000 ppm 이하이다. 하나 이상의 금속 원소는 폴리케톤의 용매로 사용되는 금속 염 수용액으로부터 완전히 제거되지 않고 폴리케톤 섬유 중에 남아있는 것이 다. 금속 원소(들)의 함량이 10,000 ppm 초과일 경우, 섬유는 연장시키기 어려워져 그의 연신비를 증가시키기 어려워지고, 결과적으로 저강도 및 저탄성 계수를 가지게 된다는 점에서 불리하다. 그 이유는 명 확하지 않지만, 금속 원소(들)이 중합체 분자 사이 또는 중합체 분자 내에 가교결합을 형성하기 때문에 연장이 어려워진다고 생각된다. 금속 원소(들)의 함량은 가능한 한 작은 것이 바람직하다. 고연신비를 얻기 위하여, 금속 원소(들)의 함량은 바람직하게는 3,000 ppm 이하, 더 바람직하게는 2,000 ppm 이하, 훨씬 더 바람직하게는 200 ppm 이하이다.

이와 같이 얻은 단지 소량의 촉매 잔류물 및 금속 염 잔류물을 포함하는 섬유는 특히 고온에서의 치수 안정성 및 탄성 계수 유지율이 우수하다. 본 섬유는, 예를 들어 110 Hz의 주파수에서 동적 정탄성 측정시 180°C에서의 보관 탄성 계수가 80 g/d 이상이다. 공업 재료에 있어서 섬유로 종종 사용되는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 섬유 및 나일론 66 섬유는, 얻어진 섬유의 경우에서와 동일한 조건하에 측정시 180°C에서의 보관 탄성 계수가 50 g/d 이하이다. 상기 보관 탄성 계수에서의 차이점은 고온에서의 사용의 경우에 특히 중요하다. 얻어진 섬유의 180°C에서의 보관 탄성 계수는, 심지어 180°C 이상의 온도에서도 만족스러운 물성을 얻기 위하여, 바람직하게는 100 g/d 이상, 더 바람직하게는 150 g/d 이상, 가장 바람직하게는 200 g/d 이상이다.

본 발명의 폴리케톤 섬유의 고유 점도는 바람직하게는 0.3 이상이다. 그 이유는, 고유 점도가 0.3 미만인 경우 분자량이 너무 작아져, 강도의 개선이 어렵게 되기 때문이다. 고유 점도는, 얻어지는 섬유의 강도, 용해성 및 방사성의 관점에서 바람직하게는 0.5 내지 15, 가장 바람직하게는 2 내지 13이다.

본 발명의 폴리케톤 섬유의 점도는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 그의 단일 가닥 점도는 대개 0.01 내

자 10 d이고, 그의 총 점도는 대개 5 내지 5,000 d이다. 본 폴리케톤 섬유는 장섬유, 단섬유, 단일필라멘트 및 다필라멘트 중 임의의 것일 수 있다.

본 발명의 폴리케톤 섬유는 고강도, 고탄성 계수, 고정착성, 고온 치수 안정성, 우수한 크리프성, 내용제성, 내습윤가열성 등과 같은 특성을 가지며, 단지 소량의 촉매 잔류물 (예를 들어 팔라듐, 코발트 및 니켈) 및 폴리케톤의 용매에 사용되는 금속 염(들) 잔류물 (이들은 폴리케톤의 열화를 촉진할)을 포함한다. 따라서, 본 폴리케톤 섬유는 섬유 보강 복합재, 예를 들어 섬유 보강 고무 (예를 들어 타이어 및 벨트), 건축재에 사용되는 섬유 보강 수지, 및 건축재, 자동차, 배, 스포츠 용품 등에 사용되는 섬유 보강 수지의 보강 섬유로 사용될 수 있다. 즉, 폴리케톤의 용매에 사용되는 금속 염(들) 잔류물 및 촉매 잔류물의 양이 증가할 경우, 섬유는 장기간 사용되면 서서히 열화되어 그의 보강 효과를 잃어버린다. 촉매 잔류물 및 금속(들)을 특정량 이상의 양으로는 함유하지 않는 본 발명의 폴리케톤 섬유가 섬유 보강 복합재에 사용될 경우, 섬유 보강재는 장기간 동안 폴리케톤 섬유의 탁월한 기계적 특성 및 열 특성을 나타내는 것에 의해 부여되는 그의 성능 특성을 나타낼 수 있다. 폴리케톤 섬유의 사용 비율로는, 복합재에 사용되는 섬유의 총 중량을 기준으로 1 중량% 이상이 성능 특성의 발현에 필요하다. 상기 비율은 바람직하게는 20 중량% 이상, 더 바람직하게는 50 중량% 이상이다.

본 발명의 폴리케톤 섬유를 타이어 코드로 사용하는 데 있어서, 잘 알려진 방법을 채용할 수 있다. 폴리케톤 섬유를 타이어 코드로 사용할 경우, 그의 단일 가닥 점도는 바람직하게는 1 내지 4 d이며, 그의 총 점도는 바람직하게는 500 내지 3,000 d이다. 폴리케톤 섬유는 성능 특성의 발현을 위하여 타이어에 포함된 타이어 코드의 총 중량을 기준으로 20 중량% 이상, 바람직하게는 50 중량% 이상의 비율로 사용되는 것이 바람직하지만, 필요할 경우, 폴리케톤 섬유를 다른 섬유, 예를 들어 레이온, 폴리에스테르 섬유, 마란미드 섬유, 나일론 섬유, 강 섬유 등과 혼합물로 사용할 수 있다. 얻어지는 폴리케톤 섬유는 두겹으로 되고 꼬여져 100 내지 1,000 T/m, 바람직하게는 20 내지 500 T/m의 꼬임으로 되고, 이어서 타이어 직물에 적착 (fabric)으로 제조한다. 그 후, 10 내지 30%의 RFL (페놀/포르말린 라텍스) 액체를 타이어 직물에 적착시키고, 타이어 천을 100°C 이상에서 봉인한다. 적착 RFL 수지의 비율은 섬유의 중량을 기준으로 바람직하게는 2 내지 7 중량%이다. 이렇게 얻어진 타이어 코드는 방사상 가닥 타이어의 골격재로 특히 유용하다. 수득 타이어 코드를 타이어로 가공하는 방법으로는 잘 알려진 방법이 채용될 수 있다.

본 발명은 하기 실시예 등으로 더욱 상세하게 예시되지만, 하기 실시예 등은 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

실시예의 설명에 사용된 측정치를 얻기 위한 측정 방법은 하기와 같다.

(1) 고유 점도

고유 점도 $[\eta]$ 를 하기 정의의 등식에 따라 계산하였다:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (T - t) / (t \cdot C)$$

(상기 식 중, t 및 T 는 98% 이상의 순도를 가지는 헥사플루오로미소프로판올 및 상기 헥사플루오로미소프로판올을 사용한 폴리케톤 희석물이 25°C에서 점도 튜브를 통하여 유동하는 데 각각 필요한 시간이고, C 는 그램 단위로 표현되는 상기 희석물 100 ml 당 용질의 중량임).

(2) 팔라듐, 니켈 및 코발트와 같은 원소의 양

잘 알려진 방법을 채용하여 ICP 방출 분광법으로 측정하였다.

(3) 섬유의 점착력, 강도, 신장률 및 탄성 계수

섬유의 강도 및 신장률을 JIS-L-1013에 따라 측정하였다.

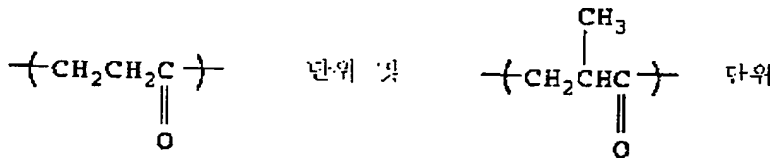
(4) 180°C에서의 보관 탄성 계수

하기 측정 조건 하에, 느슨해짐 없이 30 mm의 섬유의 양 말단을 묶음으로써 얻은 샘플을 사용하여 동적 점탄성 측정 장치 (ORIENTEC Co., Ltd.사가 제조한 RheoVibron DDV-01FP)를 사용하여 측정하였다: 주파수: 110 Hz, 온도: 20 → 260°C, 가열 속도: 5°C/분, 측정 간격: 1회/°C, 진폭: 16 μ m, 단일 파동, 예비-하중: 0.1 g/d.

<실시예 1>

올레핀 단위의 총 양을 기준으로 프로필렌 단위의 비율이 6 몰%가 될 수 있도록 에틸렌, 프로필렌 및 일산화탄소 단량체를 공중합하여 상기 에틸렌, 프로필렌 및 일산화탄소로부터 얻은, 하기에 나타낸 구조식으로 나타내어지며 고유 점도가 0.5 인 올레핀 및 일산화탄소의 교대 3원중합체를 사용하였다. 60°C에서 교반하면서 3원중합체를 70 중량% 염화아연 수용액에 첨가하였다. 상기 중합체는 매우 용이하게 용해되어 용해 시간 30분 이내에 중합체 농도가 10 중량%인 도프를 생성하였다. 얻어진 용액은 약간 담황색이었다. 얻어진 도프를 즉시 큰 부피의 물에 붓고, 중합체를 미소섬유의 형태로 회수하였다. 회수 중합체를 물로 완전히 세척하여 염화아연을 완전히 제거하고, 건조시켰다. 회수 중합체는 출발 중합체와 색상 면에서 다르지 않았으며, 그의 적외 흡수 스펙트럼 및 NMR 스펙트럼을 측정하였더니 출발 중합체의 스펙트럼과 다르지 않음이 밝혀졌다. 이러한 사실은 출발 중합체가 분해 없이 염화아연 수용액에 완전히 용해될 수 있음을 나타낸다.

하기를 포함하는 랜덤 3원중합체:



<실시예 2>

70°C에서 교반하면서 실시예 1과 동일한 중합체를 75% 염화아연 수용액에 첨가하였다. 상기 중합체는 매우 용이하게 용해되어 용해 시간 30분 이내에 중합체 농도가 20 중량%인 도프를 생성하였다. 얻어진 용액은 약간 담황색이었다. 얻어진 도프를 즉시 큰 부피의 물에 붓고, 중합체를 미소섬유의 형태로 회수하였다. 회수 중합체를 물로 완전히 세척하여 염화아연을 완전히 제거한 후, 건조시켰다. 회수 중합체는 출발 중합체와 색상 면에서 다르지 않았으며, 그의 적외 흡수 스펙트럼 및 NMR 스펙트럼을 측정하였더니 출발 중합체의 스펙트럼과 다르지 않음이 밝혀졌다. 이러한 사실은 출발 중합체가 분해 없이 염화아연 수용액에 완전히 용해될 수 있음을 나타낸다.

<실시예 3>

70°C에서 교반하면서, 고유 점도가 2.0인 에틸렌 및 일산화탄소의 교대 공중합체 (ECO)를 75% 염화아연 수용액에 첨가하였다. 상기 중합체는 매우 용이하게 용해되어 용해 시간 30분 이내에 중합체 농도가 15 중량%인 도프를 생성하였다. 얻어진 용액은 약간 담황색이었다. 얻어진 용액을 즉시 큰 부피의 물에 붓고, 중합체를 미소섬유의 형태로 회수하였다. 회수 중합체를 물로 완전히 세척하여 염화아연을 완전히 제거한 후, 건조시켰다. 회수 중합체는 출발 중합체와 색상 면에서 다르지 않았으며, 그의 적외 흡수 스펙트럼 및 NMR 스펙트럼을 측정하였더니 출발 중합체의 스펙트럼과 다르지 않음이 밝혀졌다. 이러한 사실은 출발 중합체가 분해 없이 염화아연 수용액에 완전히 용해될 수 있음을 나타낸다.

<실시예 4>

실시예 3에서 얻은 용액을 20 μm의 필터에 통과시키고, 방사구 직경이 0.5 mm인 플러저 압출기로 압출시키고, 5 m/분의 속도로 30% 염화아연 수용액조, 이어서 수조에 통과시켰다. 생성된 비배향 안을 250°C의 오븐에서 7배의 연신비로 연장시켰다.

이와 같이 얻어진 섬유의 강도는 6 g/d였으며, 신장률은 20%였다.

<실시예 5 내지 10>

올레핀 단위의 총 양을 기준으로 프로필렌 단위의 비율이 10 몰%일 수 있도록 에틸렌, 프로필렌 및 일산화탄소 단량체를 공중합함으로써 얻으며, 고유 점도가 0.4인 에틸렌, 프로필렌 및 일산화탄소의 교대 3원 중합체를 사용하였다. 표 1에 나타낸 용매 조성, 중합체 농도 및 온도 조건을 사용하여 교반하면서 3원 중합체를 용해시켰다. 이와 같이 하여, 각각의 조성을 갖는 중합체 용액을 용해 시간 30분 이내에 얻었다. 각각의 얻은 중합체 용액을 큰 부피의 물에 즉시 붓고, 중합체를 미소섬유의 형태로 회수하였다. 회수 중합체를 물로 완전히 세척하고, 이어서 건조시켰다. 회수 중합체는 출발 중합체와 색상 면에서 다르지 않았으며, 그의 적외 흡수 스펙트럼 및 NMR 스펙트럼을 측정하였더니 출발 중합체의 스펙트럼과 다르지 않음이 밝혀졌다. 표 1에 나타낸 바와 같이, 회수 중합체의 고유 점도도 출발 중합체의 고유 점도와 거의 다르지 않았다. 이러한 사실은 출발 중합체가 분해되지 않았으며, 실시예 5 내지 10의 수용액을 플리케톤의 용매로 사용할 수 있음을 나타낸다.

[표 1]

실시예	용매의 조성 (중량비)	중합체 농도 (중량%)	용해 온도 (°C)	회수 중합체의 고유 점도
5	브롬화칼슘/물 = 70/30	10	80	0.4
6	요오드화칼슘/물 = 75/25	5	90	0.4
7	칼륨 티오시아네이트/물 = 75/25	2	110	0.38
8	브롬화칼슘/칼슘 티오시아네이트/물 = 65/5/10	2	100	0.39
9	염화철/물 = 75/25	1	100	0.41
10	브롬화칼슘/브롬화철/물 = 55/20/25	1	100	0.4

<실시예 11>

90°C에서 교반하면서 고유 점도가 4.0인 에틸렌 및 일산화탄소의 교대 공중합체 (ECO)를 75 중량%의 브롬화칼슘 수용액에 첨가하였다. 상기 중합체는 매우 용이하게 용해되어 용해 시간 30분 이내에 중합체 농도가 10 중량%인 도프를 생성하였다. 얻어진 용액을 큰 부피의 물에 즉시 붓고, 중합체를 미소섬유의 형태로 회수하였다. 각각의 얻은 중합체 용액을 큰 부피의 물에 즉시 붓고, 중합체를 미소섬유의 형태로 회수하였다. 회수 중합체를 물로 완전히 세척하여 브롬화칼슘을 완전히 제거하고, 건조시켰다. 회수 중합체는 출발 중합체와 색상 면에서 다르지 않았으며, 그의 적외 흡수 스펙트럼 및 NMR 스펙트럼을 측정하

였더니 출발 중합체의 스펙트럼과 다르지 않음이 밝혀졌다. 즉, 회수 중합체의 고유 점도는 4.0으로서, 출발 중합체의 고유 점도와 거의 다르지 않았다. 이러한 사실은 출발 중합체가 분해 없이 75 중량%의 브롬화칼슘 수용액에 완전히 용해될 수 있음을 나타낸다.

<실시예 12>

실시예 11에서 얻은 도프를 20 μm 의 필터에 통과시키고, 이어서 플러저 압출기를 사용하여 직경이 0.1 mm인 50개의 방사구를 갖는 방사노즐을 통하여 2 m/분의 속도로 10중량%의 브롬화칼슘 수용액의 용결조 내로 직접 압출시켰다. 이어서, 압출 생성물을 수 세척조에 통과시켜 세척하고, 물 함유 상태로 파이프 상에 감았다. 감은 압출 생성물을 건조기에 두어 배치식으로 건조시키고, 생성된 건조 안을 240°C의 오븐에서 6배의 연산비로 연장시켰다.

이와 같이 얻은 섬유는 강도는 6 g/d이었고, 신장률은 10%였다.

<실시예 13 내지 22>

80°C 이하의 온도에서 교반시키면서 주로 염화아연으로 구성되며 표 2에 나타낸 용매 조성을 갖는 수용액에 고유 점도가 7.0인 에틸렌 및 일산화탄소의 교대 공중합체를 용해시켜 중합체 농도를 7 중량%로 조정하였다. 모든 경우에 있어서, 용해는 30분 이내에 완료되었다. 이어서, 이와 같이 얻은 각각의 용액의 용액 점도를 측정하였다. 염화나트륨, 염화칼슘, 황화나트륨 및 염화바륨 각각은 50°C에서 1 중량% 이상의 농도로 물에 가용성이다. 임의의 상기 염을 포함하는 수용액을 공중합체 (실시예 14 내지 22)의 용매로 사용할 경우, 용액 점도가 상기 염 중 어느 것도 사용하지 않은 경우 (실시예 13) 염어지는 용액 점도 (80°C에서 측정)보다 훨씬 더 작음을 알 수 있었다. 또한, 실시예 14 내지 22의 용액의 착색은 심지어 용액을 실온에 정착하는 경우에도 현저하게 진행되지 않았다. 반면, 실시예 13의 용액의 착색은 수일 후에 용액이 갈색이 되는 정도로 진행하였다. 실시예 13 내지 22의 중합체 용액 각각을 큰 부피의 물에 붓고, 완전히 세척하여 금속 염(들)을 완전히 제거하고, 중합체를 건조시켰다. 회수 중합체의 고유 점도는 약 7.0이었고, 그의 적외 흡수 스펙트럼 및 NMR 스펙트럼을 측정하였더니 출발 중합체의 스펙트럼과 다르지 않음이 밝혀졌다. 이러한 사실은 실시예 13 내지 22에 나타낸 수용액을 폴리케톤의 용매로 사용할 수 있음을 나타낸다.

<실시예 23>

실시예 13 및 14의 폴리케톤 용액 각각을 직경이 0.16 mm인 20개의 방사구를 통하여 6.2 m/분의 방출 선형 속도로 압출시키고, 길이 20 mm의 공기 겹에 통과시키고, 그대로 용결 수조에 통과시키고, 이어서 2% 황산의 세척조에 통과시키고, 물로 세척하고, 이어서 권취하였다. 어떤 폴리케톤 용액을 사용하여도, 권취 섬유는 중합체의 약 400배의 물을 포함하였다. 이와 같이 얻은 용결 생성물의 기계적 특성을 측정하였더니 실시예 13의 경우 용결 생성물의 점착도는 21 g 이었고, 그의 신장률은 35%였으며, 실시예 14의 경우 용결 생성물의 점착도는 52 g 이었고, 그의 신장률은 115%였다. 이와 같이, 단지 염화아연만을 포함하는 수용액을 사용하여 얻은 용결 생성물의 인성 (toughness)이 작아 방사 동안 말단 파단이 일어났다. 반면, 실시예 14의 중합체 용액을 사용하는 경우, 말단 파단 없이 안정한 방사를 성취할 수 있었다. 실시예 14의 중합체 용액으로부터 얻은 용결 생성물을 100°C에서 건조시키고, 이어서 215°C에서 10배의 비로 연장시키는 경우, 10 g/d의 고강도, 4%의 신장률 및 300 g/d의 고탄성 계수를 가지는 섬유를 얻을 수 있었다. 또한, 얻은 섬유는 약간 담황색을 띠었다. 반대로, 상기와 동일한 방식으로 실시예 13의 폴리케톤 용액으로부터 얻은 섬유는 상당히 황색이었다.

[표 2]

실시예	첨가 염	용매의 조성 (중량비) ZnCl ₂ /첨가 염/물	용액 점도 (포이즈)	색상
13	없음	75/0/25	2600	연한 황색
14	염화나트륨	65/10/25	700	연한 황색
15	염화나트륨	60/15/25	600	연한 황색
16	염화나트륨	55/20/25	900	연한 황색
17	염화칼슘	65/10/25	900	연한 황색
18	염화칼슘	60/15/25	1400	연한 황색
19	염화칼슘	57.5/17.5/25	1800	연한 황색
20	황산나트륨	70/5/25	2400	연한 황색
21	염화바륨	55/20/25	900	연한 황색
22	염화바륨	50/25/25	1300	연한 황색

<참조예 1>

20리터 오토클레이브에 메탄올 1 리터, 이어서 메탄올 10 ml 중 아세트산팔라톤 0.141 mmol, 비스(2-메톡시페닐)포스포노프로판 0.0821 mmol 및 트리플루오로아세트산 1.333 mmol을 미리 교반하여 제조한 촉매 용액을 넣었다. 이어서, 1:1의 몰비로 일산화탄소 및 에틸렌을 포함하는 혼합 기체를 오토클레이브에 충전시키고, 혼합 기체를 연속적으로 첨가하여 5 MPa의 압력이 유지될 수 있도록 하면서 80°C에서 3.5시간 동안 반응을 수행하였다.

반응의 완료 후에, 압력을 제거하고, 이와 같이 얻어진 백색 중합체를 메탄올로 반복적으로 세척하고, 이어서 분리하였다. 얻어진 중합체의 양은 73 g 이었다. 얻어진 폴리케톤은 핵자기공명 스펙트럼 및 적외

흡수 스펙트럼 분석 등의 결과에 의하면 ECO인 것으로 밝혀졌다. 폴리케톤의 고유 점도는 5.50이고, 그의 Pd 함량은 41 ppm이었다.

촉매의 양을 변화시킨 것을 제외하고 상기와 동일한 방식으로 고유 점도가 5.60이고 Pd 함량이 105 ppm인 ECO, 및 고유 점도가 5.70이고 Pd 함량이 5 ppm인 ECO를 얻었다. 상기의 폴리케톤에 있어서, Pd 원소 이외의 VIII족 전이 금속 원소는 실질적으로 검출되지 않았다.

참조에 1에서 얻은 세가지 폴리케톤 각각을 65:10:25 (중량)의 염화아연, 염화나트륨 및 물의 혼합물에 용해시켜 중합체 농도를 6 중량%로 조정하였다. 생성된 중합체 용액을 80°C에서 유지하면서, 용액 점도 증가를 30시간 동안 측정하였다. Pd 함량이 각각 5 ppm 및 41 ppm인 각각의 ECO를 사용하여 얻은 중합체 용액에 있어서, 심지어 30시간이 경과한 후에도, 실질적으로 점도 증가가 전혀 관찰되지 않았다. 그러나, Pd 함량이 105 ppm인 ECO의 경우, 용액 점도가 20시간의 유지 후에는 약 40% 증가하고, 30 시간 유지 후에는 약 100% 증가하였다.

<실시예 24 및 25>

고유 점도가 5.60이고 Pd 함량이 41 ppm인 참조에 1에서 제조한 ECO를 65:10:25 (중량)의 염화아연, 염화나트륨 및 물의 혼합물에 용해시켜 중합체 농도를 12 중량%로 조정하였다. 생성된 용액을 80°C에서 직경이 0.16 mm인 20개의 방사구를 통하여 생성된 용액을 방출하고, 상기 용액을 10 mm의 공기 간격, 10°C의 물로 구성된 1.2 m의 응결조, 이어서 2% 황산 수용액으로 구성된 2 m의 세척조에 통과시켰다. 세척 응결 생성물을, 물을 연속적으로 분무할 수 있는 넬슨(Nelson) 폼에 통과시키고, 이어서 일정한 길이의 240°C의 건조 라인에 통과시켰다. 그 후, 2개의 공금 롤 사이의 고온 플레이트가 갖추어진 연장 기계를 사용하여, 상기와 같이 얻은 재료를 240°C에서 제1 단계 연장시키고, 이어서 260°C에서 제2 단계 연장시켜 표 3에 기술된 총 연신비를 얻고, 이어서 권취하였다. 심지어 방사를 20시간 동안 연속적으로 수행하는 경우에도, 특히 방사성 및 연장성이 변화없이 만족스러웠다.

이와 같이 얻은 폴리케톤 섬유는 표 3에 나타낸 바와 같이 기계적 특성이 탁월하였다.

180°C에서의 보관 탄성 계수는 실시예 24의 경우 94 g/d이고, 실시예 25의 경우 150 g/d이었다.

<비교예 1>

고유 점도가 5.60이고 Pd 함량이 105 ppm인 참조에 1에서 제조한 ECO를 사용한 것을 제외하고, 실시예 24에 기술한 것과 동일한 방사 실험을 수행하였다. 방사는 방사 시작 후 약 5시간 동안 안정하게 수행할 수 있었지만, 방사 5시간 후에는 말단 파단이 현저해졌다. 가열에 의해 생성되는 가교결합 생성물이 부분적으로 축적되어 중합체 용액의 순조로운 방출을 방해하는 것으로 생각할 수 있다. 총 연신 비는 실시예 24 및 25에서 얻은 것과 동일한 총 연신 비로는 증가시킬 수 없었는데, 이는 아마도 가열에 의해 생성된 가교결합 생성물이 연장을 방해했기 때문이다. 비교예 1에서 얻은 섬유는 실시예 24에서 얻은 것보다 작은 그의 강도를 고려해 볼때 저신장률을 가졌다. 섬유의 180°C에서의 보관 탄성 계수는 46 g/d이었다.

<실시예 26>

고유 점도가 5.70이고 Pd 함량이 5 ppm인 참조에 1에서 제조한 ECO를 사용한 것을 제외하고, 실시예 24에서 기술한 것과 동일한 방사 실험을 수행하였다. 생성 섬유의 연장성은 우수하였으며, 그의 물성도 만족스러웠다.

<실시예 27>

2% 황산 수용액에 통과시키는 대신, 70°C의 따뜻한 물에 통과시키는 것을 제외하고, 실시예 24에서 기술한 중합체를 사용하여 실시예 24에 기술한 것과 동일한 방사 실험을 수행하였다. 실시예 24 및 25와 비교해 보면, 실질적으로 동일한 연장성이 얻어지기는 하지만, 섬유의 아연 함량이 더 컸다.

<비교예 2>

세척조로 사용하는 액체로 2% 황산 수용액 대신 15°C의 냉수를 사용하는 것을 제외하고, 실시예 24에 기술한 중합체를 사용하여 실시예 24에 기술한 것과 동일한 방사 실험을 수행하였다. 얻어진 섬유로부터 마면이 충분히 제거될 수 없어 연장성이 악화되었다. 따라서, 총 연신비를 5배 이상으로 조정하려고 했을 때에는 말단 파단이 일어났다. 표 3은 가능한한 큰 정도로 연장을 실시한 후 권취한 섬유의 물성을 나타낸다. 상기 섬유는 작은 연신 비 때문에 작은 강도 및 탄성 계수를 가졌다. 그의 180°C에서의 보관 탄성 계수는 75 g/d이었다.

<실시예 28>

세척조로 사용하는 액체로 10°C의 물을 사용하는 대신, 32.5 중량%의 염화아연 및 5 중량%의 염화나트륨을 포함하는 10°C의 수용액을 사용하고, 응결조의 길이를 4 m로 변화시킨 것을 제외하고, 실시예 24에서 얻은 중합체를 사용하여 실시예 24에 기술한 것과 동일한 방사 공정을 수행하였다. 표 3은 생성 섬유의 물성을 나타낸다. 실시예 24에서와 마찬가지로 강도 및 탄성 계수가 탁월한 섬유가 안정하게 얻어질 수 있었다.

5시간 동안 연속적으로 방사를 수행한 후, 응결조는 35 중량%의 염화아연 및 6 중량%의 염화나트륨을 포함하는 수용액이었다. 상기 응결조를 120°C에서 가열하여 물을 증류 제거하고, 잔류물을 비등시키고, 이어서 농도 조정을 위하여 상기 잔류물에 염화아연을 첨가함으로써 염화아연, 염화나트륨 및 물을 65:15:20의 중량비로 포함하는 수용액을 얻었다. 실시예 24에서 사용한 것과 동일한 중합체를 상기 수용액에 재용해시켰다. 생성 용액을 사용한 것을 제외하고, 실시예 24 및 25에 기술한 방사 실험을 반복하였다. 그 결과, 방사성 및 연장성이 원래의 응결조를 사용하여 얻은 것과 실질적으로 동일하였으며, 생성 섬유의 물성이 원래의 응결조를 사용하여 얻은 섬유의 물성과 다르지 않았다. 이러한 사실은 본 발명에서 사용한 용매가 회수성 면에서 탁월하다는 것을 나타내는 것이다.

<실시예 29>

실시에 26에서와 동일한 방법으로 얻은 1500 d/750 f의 섬유를 더블링하고, 제1 꼬임 및 최종 꼬임에 있어서 각각 390 T/m으로 꼬아 조 코드를 얻었다. 수지 함량이 20%인 RFL을 조 코드에 접착시킨 후, 조 코드를 각각 130°C 및 225°C의 건조기에 통과시켜 접착 수지의 함량이 5 중량%가 되게 하였다. 이렇게 얻어진 타이머 코드를 사용하여 방사상 타이머를 제조하였다.

이렇게 얻은 방사상 타이머를, 200 km/시간으로 주행하는 중량이 1 t인 승용차에 의해 인가되는 것과 동일한 접촉 압력을 아스팔트 표면에 인가하면서, 중량이 1 t인 승용차의 200 km/시간의 주행에서와 동일한 방식으로 35°C의 아스팔트 표면과 접촉하여 회전하게 하였다. 회전을 96시간 동안 계속되게 하여 회전 시험을 수행하였다.

96시간의 회전 후에, 타이머 코드를 타이머로부터 취하여, 그의 강도 유지율을 측정하였다. 실시예 26의 폴리케톤 섬유를 사용하는 경우, 시험 후의 타이머 코드의 강도는 RFL 처리 후의 것보다 거의 작아지지 않았다. 비교를 위하여, 비교예 1의 폴리케톤 섬유를 사용한 것을 제외하고는, 상기와 동일한 실험을 수행하였는데, 실험 후의 타이머 코드의 강도가 실험 전의 강도보다 약 6% 더 작다는 것이 밝혀졌다.

<실시에 30>

실시에 26과 동일한 방식으로 얻은 1500 d/750 f의 섬유를 50 mm의 단섬유로 절단하였다. 단섬유 2 중량부, 펄프 3 중량부, 포틀랜드 (Portland) 시멘트 57 중량부 및 실리카 38 중량부를 혼합하고, 습식 제지 제조를 수행하고, 이어서 120°C, 오토클레이브에서 슬레이트로 성형하였다. 이와 같이 하여 얻은 슬레이트는 강도가 탁월하였으되, 그의 절편을 관찰하였더니 상기 절편에 폴리케톤 섬유가 균일하게 분산되어 있음이 밝혀졌다. 슬레이트로부터 취한 폴리케톤 섬유의 용액 점도를 측정하였더니 점도 감소가 전혀 없음이 밝혀졌다. 그러나, 비교를 위하여, 비교예 1의 폴리케톤 섬유를 사용한 것을 제외하고 상기와 동일한 실험을 수행하였더니 실험 후의 폴리케톤 섬유의 점도가 실험 전의 점도보다 약 12% 작음이 밝혀졌다. 상기 점도 감소는 오토클레이브 성형 단계에서 야기되었으리라 생각된다.

<실시에 31>

실시에 24의 폴리케톤 섬유를 더블링하고, 제1 꼬임 및 최종 꼬임에 있어서 각각 390 T/m으로 꼬아 조 코드를 얻었다. 예폭시 수지를 조 코드에 점착시킨 후, 조 코드를 230°C의 건조기에 통과시켜 점착 수지의 함량이 5 중량%가 되게 하였다. 생성된 처리 코드를 사용하여 상부 캔버스, 클로로프렌 고무의 압축 고무 및 하부 캔버스로 구성된 길이 1,016 mm의 기어가 있는 (coagad) B형 V-벨트를 종래의 방법에 따라 제조하였다. V-벨트를 2개의 도르래로 미끌어 2,000 rpm에서 24시간 동안 회전시켰다. 실험 후, 폴리케톤 섬유를 V-벨트로부터 취하여 그의 강도를 측정하였더니 예폭시 수지 처리 후의 강도보다 거의 작지 않음이 밝혀졌다. 비교를 위하여, 비교예 1의 폴리케톤 섬유를 사용한 것을 제외하고 상기와 동일한 실험을 수행하였더니, 실험 후의 폴리케톤 섬유의 강도가 실험 전의 강도보다 약 15% 작음이 밝혀졌다.

[표 3]

실시예	방사 후 섬유 의 Pd 함 량 (ppm)	방사 후 섬유 의 Zn 함 량 (ppm)	총 연신 비 (배)	강도 (g/d)	신장률 (%)	탄성 계수 (g/d)
24	37	70	12.6	11.4	5.6	146
25	37	72	14.6	13.2	4.0	312
26	4	32	14.1	12.8	4.1	280
27	38	2400	12.1	10.3	5.3	140
28	35	106	12.5	11.1	5.5	145
비교예						
1	102	68	9.2	9.1	5.1	112
2	35	15000	4.5	4.2	5.2	72

<실시에 32>

오토클레이브에 0.33 mmol의 비스(시클로옥타디엔)니켈(0), 0.33 mmol의 2-메르캅토벤조산 및 2몰의 톨루엔을 넣고, 1:1의 몰비의 일산화탄소 및 에틸렌을 포함하는 혼합 기체를 오토클레이브에 충전시킨 후, 5 MPa, 80°C에서 15시간 동안 중합을 수행하였다. 생성된 폴리케톤을 아세톤으로 완전히 세척하여 고유 점도가 4.20이고 니켈 함량이 12 ppm이며 실질적으로 팔라듐 및 코발트를 전혀 포함하지 않는 에틸렌 및 일산화탄소의 교대 공중합체 (ECO)를 얻었다.

상기 폴리케톤을 실시예 24와 동일한 방식으로 습식 방사시켰다. 생성된 섬유는 10 ppm의 니켈 및 300 ppm의 아연을 함유하며, 그의 강도는 10.2 g/d이었고, 신장률은 4% 이었다.

<실시에 33>

아세트산팔라듐 대신 아세트산코발트를 사용하는 것을 제외하고, 참조예 1 및 실시예 24의 공정을 반복하였다. 실질적으로 팔라듐 및 니켈을 전혀 포함하지 않으며, 고유 점도가 3.00이고, 코발트 함량이 41 ppm인 에틸렌 및 일산화탄소의 교대 공중합체 (ECO)를 생성된 폴리케톤으로부터 얻었다.

상기 폴리케톤을 실시예 24와 동일한 방식으로 습식 방사하였다. 생성된 섬유는 57 ppm의 코발트 및 512 ppm의 아연을 포함하며, 그의 강도는 7.2 g/d이었고, 그의 신장률은 4% 이었다.

<실시예 34>

100℃에서 교반하면서 고유 점도가 6.0인 에틸렌 및 일산화탄소의 교대 공중합체 (ECO)를 25%의 염화아연 및 40%의 염화칼슘을 포함하는 수용액에 첨가하였다. 중합체는 매우 용이하게 용해되어 중합체 농도가 3 중량%인 용액으로 되었다. 얻은 용액은 투명하였다. 얻은 용액을 큰 부피의 물에 즉시 붓고, 중합체를 미소섬유의 형태로 회수하였다. 회수 중합체를 물로 완전히 세척하여 염화아연 및 염화칼슘을 완전히 제거하고, 건조시켰다. 회수 중합체는 색상 면에서 출발 중합체와 다르지 않았으며, 그의 적외 흡수 스펙트럼 및 NMR 스펙트럼을 측정하였더니 출발 중합체의 스펙트럼과 다르지 않음이 밝혀졌다. 이러한 사실은 출발 중합체가 분해 없이 상기 수용액에 완전히 용해될 수 있음을 나타낸다.

산안상이용가능성

본 발명은 저독성을 가지며, 불연성, 방사 안정성 및 용매 회수성이 탁월하고, 저가이며 공업적으로 매우 유용한 폴리케톤 용액, 상기 용액을 사용한 습식 방사 방법, 및 상기 방법에 의해 얻어지는 섬유를 제공한다. 본 발명에 따라 얻어지는 폴리케톤 섬유는 강도, 탄성 계수, 내구성, 및 접착성이 탁월하며, 타이어 코드, 벨트, 라디에이터 호스, 슬링 (sling) 벨트, 재봉 안, 로프 및 시멘트 보강재와 같은 공업 재료 뿐만 아니라 일반적인 의류 물품, 필름 등에도 사용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

일산화탄소 및 하나 이상의 올레핀의 공중합체의 90 중량% 이상이 일산화탄소 단위 및 올레핀 단위를 포함하고, 용매가 아연 염, 칼슘 염, 티오시아네이트 및 철 염으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 구성원의 수용액인 것을 특징으로 하는, 일산화탄소 및 하나 이상의 올레핀의 공중합체로서의 폴리케톤의 용액.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 용매 중 아연 염(들), 칼슘 염(들), 티오시아네이트(들) 및/또는 철 염(들)의 농도가 5 내지 85 중량%이고, 중합체 농도가 0.005 내지 70 중량%인 것을 특징으로 하는 용액.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 각각의 아연 염(들), 칼슘 염(들) 및/또는 철 염(들)의 음이온 부분이 할로겐인 것을 특징으로 하는 용액.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리케톤이 일산화탄소 및 하나 이상의 올레핀의 교대 공중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 용액.

청구항 5

일산화탄소 및 하나 이상의 올레핀의 교대 공중합체의 90 중량% 이상이 일산화탄소 단위 및 올레핀 단위를 포함하며, 용매가 하나 이상의 아연 할라이드, 및 50℃에서 1 중량% 이상의 비율로 물에 용해될 수 있는 상기 아연 할라이드(들) 이외의 하나 이상의 금속 염을 포함하는 수용액인 것을 특징으로 하는, 일산화탄소 및 하나 이상의 올레핀의 교대 공중합체로서의 폴리케톤의 용액.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 금속 염(들)이 알칼리 금속 할라이드 및/또는 알칼리 토금속 할라이드이고, 폴리케톤 농도가 0.005 내지 70 중량%인 것을 특징으로 하는 용액.

청구항 7

제6항에 있어서, 알칼리 금속 할라이드 및/또는 알칼리 토금속 할라이드에 대한 하나 이상의 아연 할라이드의 중량비가 98/2 내지 20/80이고, 용매 중 아연 할라이드(들)의 농도가 5 내지 75 중량%인 것을 특징으로 하는 용액.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 폴리케톤 용액을 방사노즐을 통하여 압출하여 섬유 재료를 얻고, 용매에 사용된 염(들) 중 일부 또는 염(들) 모두를 섬유 재료로부터 제거하고, 이어서 0 내지 300℃의 온도 범위에서 섬유 재료를 연장시켜 섬유를 제조하는 것을 포함하는 폴리케톤 섬유의 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 폴리케톤 용액을 방사노즐을 통하여 압출하고; 압출에 의해 얻은 섬유 재료를 50 중량% 이상의 물을 포함하는 응결조에 통과시키고; 필요할 경우, 물 또는 pH 4 이하의 수성 용액으로 섬유 재료를 세척하여 아연, 칼슘 및 철로 구성된 군으로부터 사용을 위하여 선택한 하나 이상의 원소의 섬유 재료 중 총 함량을 10,000 ppm 이하로 감소시키고; 50℃ 이상의 온도에서 섬유 재료를 건조시켜 섬유 재료로부터 물의 일부 또는 물 전부를 제거하고; 이어서 50℃ 이상의 온도에서 3배 이상의 비로 섬유 재료를 연장시키는 것을 포함하는 폴리케톤 섬유의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 응결조가 하나 이상의 염을 폴리케톤의 용매로 사용되는 수용액에서보다 더 작은

농도로 포함하는 수용액인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 응결조의 온도 및/또는 세척에 사용되는 상기 수용액의 온도가 필요할 경우 50 내지 95℃인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 12

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리카톤의 용매에 사용되며 섬유 재료로부터 제거되는 염(들) 1 ppm 이상을 포함하는 응결조, 및 필요에 따라 사용하는 물 또는 pH 4 이하의 수성 용액의 일부 또는 전부를 농축시키고; 폴리카톤의 용매에 사용된 것과 동일한 염(들)을 필요할 경우 농축 수용액에 신선하게 첨가하고; 이렇게 얻어진 수용액을 재순환시켜 폴리카톤의 용매로 재사용하는 것을 특징으로 하는 폴리카톤 섬유의 제조 방법.

청구항 13

제8항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 제조 방법으로 제조한 폴리카톤 섬유.

청구항 14

일산화탄소 및 하나 이상의 올레핀의 교대 공중합체의 90 중량% 이상이 일산화탄소 단위 및 올레핀 단위를 포함하고, 팔라듐, 니켈 및 코발트로 구성된 군으로부터 사용을 위하여 선택한 하나 이상의 원소의 상기 섬유 중 총 함량이 100 ppm 이하인 것을 특징으로 하는, 일산화탄소 및 하나 이상의 올레핀의 교대 공중합체를 포함하는 폴리카톤 섬유.

청구항 15

제14항에 있어서, 아연, 칼슘 및 철로 구성된 군으로부터 사용을 위하여 선택한 하나 이상의 원소의 폴리카톤 섬유 중 총 함량이 10,000 ppm 이하인 것을 특징으로 하는 폴리카톤 섬유.

청구항 16

110 Hz의 주파수에서 동적 점탄성의 측정에서 180℃에서의 보관 탄성 계수가 80 g/d 이상인 것을 특징으로 하는, 일산화탄소 및 하나 이상의 올레핀의 교대 공중합체를 포함하는 폴리카톤 섬유.

청구항 17

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 폴리카톤 섬유를 50 중량% 이상의 비율로 사용하는 것을 특징으로 하는 타이머 코드.

청구항 18

사용 섬유 중 1 중량% 이상이 제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 폴리카톤 섬유인 것을 특징으로 하는 섬유 보강 복합재.

청구항 19

제18항에 있어서, 타이머, 벨트 또는 건축재인 것을 특징으로 하는 섬유 보강 복합재.

THIS PAGE LEFT BLANK